

玉米芯与秸秆作为缓释碳源的改性研究

徐丽,钱永,崔鹏

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 为解决低 C/N 污水中碳源不足的问题,探究以玉米芯与秸秆作为固体缓释碳源的可能性。**方法** 分别使用 NaOH 溶液、 H_2O_2 溶液及 NaOH 与 H_2O_2 的混合液对玉米芯与秸秆进行改性,通过静态试验测定改性后固体碳源的质量变化,分析改性后固体碳源的浸出液中 COD、 NH_4^+-N 、TN、TP 的释放规律,对改性后固体碳源的可生化性能进行研究。**结果** 经过预处理后的固体碳源释碳能力均有不同程度的提升,经过碱处理组的质量减少最为明显,经过碱处理后的玉米芯具有良好、持久的释碳能力,氮磷的释放量几乎可忽略不计,经过碱处理后的玉米芯和秸秆的可生化性均有所提高,玉米芯的可生化性能增强更明显,更适合微生物的生长繁殖。**结论** 经过碱性溶液处理后的玉米芯更适于作为固体缓释碳源应用于低 C/N 污水的脱氮除磷。

关键词 低 C/N 污水;固体缓释碳源;玉米芯;秸秆

中图分类号 TU992.3

文献标志码 A

引用格式:徐丽,钱永,崔鹏.玉米芯与秸秆作为缓释碳源的改性研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2024,40(2):372-377.(XU Li,QIAN Yong,CUI Peng.Study on modification of corncob and straw as slow-release carbon sources[J].Journal of Shenyang jianzhu university(natural science),2024,40(2):372-377.)

Study on Modification of Corncob and Straw as Slow-release Carbon Sources

XU Li, QIAN Yong, CUI Peng

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to solve the problem of insufficient carbon source in low C/N wastewater treatment, the carbon, nitrogen and phosphorus release characteristics and the biochemical performance of corncob and straw treated by different modification methods were studied as solid slow-release carbon source. The modification reagents are NaOH solution, H_2O_2 solution and the admixture of the former two. After modification, mass change of solid carbon source, the release law of COD, NH_4^+-N , TN and TP in the leaching solution were continuously determined and analyzed by static test. The carbon release capacity of the pretreated solid carbon source is improved to varying degrees, and the quality reduction of alkali treatment group was the most

收稿日期:2022-09-14

基金项目:国家重点科研项目(2018ZX07601001)

作者简介:徐丽(1974—),女,教授,主要从事污水处理技术等方面研究。

obvious among them. The corncob with alkali treatment has good and lasting carbon release capacity, and has the almost negligible release of nitrogen and phosphorus. The biodegradability of corncob and straw after alkali treatment was improved, and the biodegradability of corncob was more obvious, which is more suitable for microbial growth and reproduction than that of straw. So the corncob treated with alkaline solution is more suitable as a solid slow-release carbon source for nitrogen and phosphorus removal of low C/N wastewater.

Key words: low C / N wastewater; solid slow-release carbon source; corncob; straw

由于碳源不足,城镇污水厂出水中总氮指标很难达到国家一级 A 类排放标准^[1],这是困扰污水处理企业生产的一个难题。污水中氮的去除主要利用微生物的硝化和反硝化作用,这两个步骤的运行效果与废水的 C/N 有密切联系,废水的 C/N 过低会造成碳源不足而限制氮的去除效果,为了提高低 C/N 废水的脱氮性能,一般采取向废水中加入碳源的方法^[2-3]。李斌等^[4]在研究固体纤维素废弃物作为微生物反硝化碳源的研究中发现,玉米芯与稻草作为碳源的反硝化性能好,玉米芯同时具有长期的释碳能力。王玥等^[5]将秸秆类材料稻秆、玉米秆、麦秆和非秸秆类材料稻壳、玉米芯、花生壳等作为反硝化外加碳源,经过试验研究发现秸秆类材料可生化性较差,浸出液的 C/N 低,不适合作为生物反硝化碳源;玉米芯浸出液 10 d 后 C/N 达到 45.14%,对硝酸盐氮的去除率可达到 94% 以上。农业废弃物固体碳源具有价格低廉,来源广泛,反硝化性能好的优点^[6-8]。因此,笔者将玉米秸秆与玉米芯两种固体碳源作为研究对象,通过化学方法对其进行改性,分析改性后固体碳源的碳氮磷释放特性及浸出液的可生化性,以期获得释碳能力强、浸出液可生化性好的碳源。

1 试 验

1.1 材 料

固体碳源材料选用东北当年产干玉米秸秆和玉米芯,切成体积约为 1 cm^3 的块状,蒸煮洗净,放入干燥箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干备用^[9]。

可生化性能测定所使用的活性污泥取自沈阳市上夹河污水处理厂消化池,污泥含水

率约为 90%,污泥沉降性能良好。污泥沉淀后,取底部活性污泥作为接种污泥。活性污泥培养液成分为 0.2 mg/L 的 KI、 ZnSO_4 和 CoCl_2 , 2 mg/L 的 MnCl_2 和 FeCl_3 , 20 mg/L 的 CaCl_2 和 MgSO_4 。

1.2 仪器设备

试验的主要仪器设备有 UV—1800 型紫外可见分光光度计、FA1204B 型电子天平、HZQ—X100 型恒温振荡培养箱、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱、YXQ—LS—100G 型高压蒸汽灭菌锅。各项水质指标均采用国家标准分析方法, COD 检测采用快速密闭催化消解法, NH_4^+ -N 检测采用纳氏试剂光度法, TN 检测采用过硫酸钾氧化—紫外分光光度法, TP 检测采用过硫酸钾消解法。

1.3 试验方案

以蒸馏水浸泡后的玉米芯和秸秆作为未处理组;以质量分数为 1.5% NaOH 溶液浸泡后的玉米芯和秸秆作为碱处理组;以质量分数为 1.5% 的 H_2O_2 溶液浸泡后的玉米芯和秸秆作为氧化处理组;以质量分数为 1.5% 的 NaOH 和 H_2O_2 混合溶液浸泡的玉米芯和秸秆作为碱氧化处理组。

称取 25 g 玉米芯和秸秆各 3 份,分别加入盛有 500 mL 碱处理液、氧化处理液和碱氧化处理液中,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 18 h,洗净、中和、烘干称重。然后将这 6 种预处理后的玉米芯和秸秆密封干燥保存。

2 结果与分析

2.1 改性后固体碳源的质量变化

对试验中所使用的不同固体碳源,经预

处理之后分别烘干称重,均发生了一定程度的质量损失。经碱处理的玉米芯和秸秆的质量分别下降 5.6% 和 3.6%;经氧化处理后的玉米芯和秸秆的质量分别下降 1.6% 和 2.8%;经碱氧化处理后的玉米芯和秸秆质量分别下降 2% 和 1.6%,由此可知,经碱处理后的固体碳源质量损失最大。将 3 组样本分别置于显微镜下观察,发现碱处理组的固体碳源较其他组表面空隙尺寸明显增大,表面结构发生明显破坏,粗糙程度加剧。分析原因是经过碱处理可以更大程度地将固体碳源中的半纤维素溶解,打开纤维素与木质素的连接,破坏纤维素的晶体结构^[10-12]。

2.2 改性后固体碳源的静态释放分析

分别称取 2.5 g 用蒸馏水处理的、碱处理、氧化处理和碱氧化处理的玉米芯和秸秆,放入磨砂口锥形瓶中,加 250 mL 自来水浸泡,密封,置于 25 ℃ 恒温培养箱中,每间隔 24 h 对锥形瓶内上清液取样,每次取样后向锥形瓶中加入等量自来水,考察各种预处理的玉米芯和秸秆浸出液中 COD、NH₄⁺-N、TN、TP 的释放情况。

2.2.1 COD 释放特性

不同预处理方法改性固体碳源的 COD 释放规律如图 1 所示。从图 1(a)可以看出,

与未经预处理的秸秆相比,不同预处理方法的秸秆释碳速率均有不同程度的提高,但在释碳量上均有一定的差异。经碱处理后的秸秆 COD 释放量较其他预处理方法有较大的提高,浸泡第 1 天 COD 的释放速率为 27.3 mg/(g·d),经过氧化处理和碱氧化处理的第 1 天 COD 的释放速率分别为 8.4 mg/(g·d) 和 19.8 mg/(g·d)。随着时间的推移,不同预处理方法的秸秆释碳速率均有所下降,但是经碱处理后的秸秆释碳速率始终高于其他组别,因此经碱处理后的秸秆具有更好的释碳效果。从图 1(b)可以看出,不同预处理方法的玉米芯在释碳量上也具有较大差异,与未经预处理的玉米芯相比,经过预处理后玉米芯的释碳速率都有不同程度的提高,经过碱处理、氧化处理和碱氧化处理的第 1 天 COD 的释放速率分别为 60.3 mg/(g·d)、52.8 mg/(g·d) 和 42.4 mg/(g·d)。经碱处理后的玉米芯最大释碳速率相比于其他预处理方法释碳速率更快。随着时间的推移,不同预处理方法的玉米芯释碳速率均有所下降,最后保持稳定不变。

改性后的玉米芯和秸秆的 COD 的释放速率都出现了明显的增长,其中以碱处理后的固体碳源的 COD 释放速率增长最为明显。

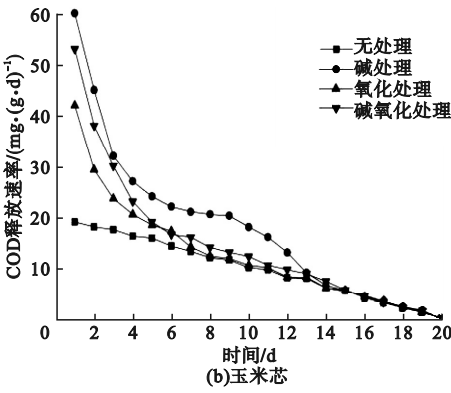
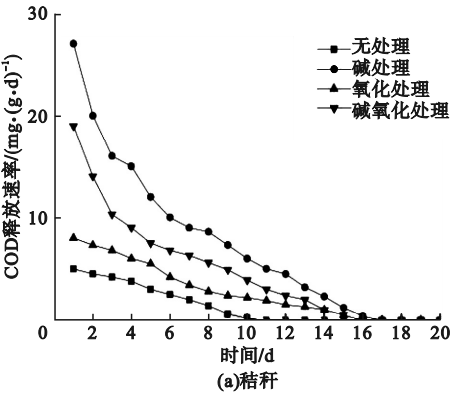


图 1 改性后固体碳源 COD 释放规律

Fig. 1 COD release law of solid carbon source after modification

2.2.2 NH₄⁺-N 释放特性

不同处理方法改性固体碳源的 NH₄⁺-N 释放量如图 2 所示。可以看出,经改性处理

的固体碳源相较于未改性的固体碳源 NH₄⁺-N 的释放量明显减少。经过碱处理的固体碳源均只有微量氨氮释放,秸秆浸出液

的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度最高为 1.54 mg/L,玉米芯浸出液的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度最高为 1.24 mg/L。因此经过碱预处理可以有效减少玉米芯和秸秆 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放量。经过改

性的玉米芯和秸秆氮源释放时间有所减少,这是因为经过碱性溶液的改性,结构孔隙尺寸变大,出现大量孔洞,从而加快了氮源的释放速度^[13-15]。

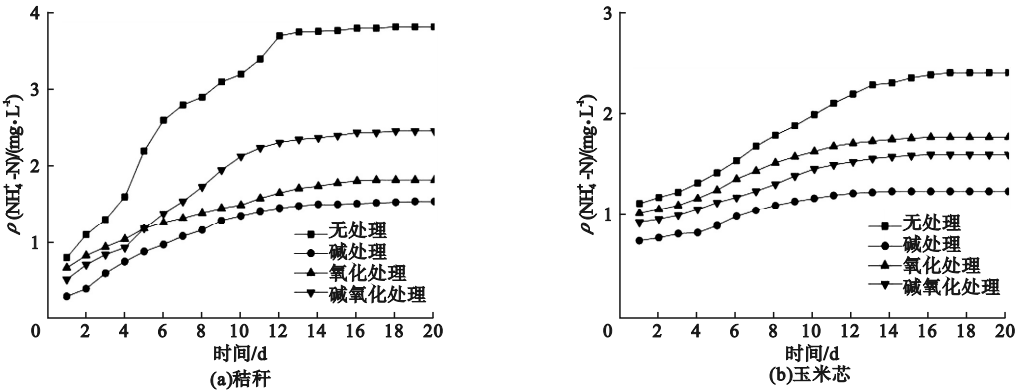


图2 改性固体碳源 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放规律

Fig. 2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ release law of solid carbon source after modification

2.2.3 TN 释放特性

不同预处理方法改性固体碳源 TN 释放规律如图 3 所示。浸出液的 TN 的释放曲线特征与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放情况类似,经过改性的玉米芯和秸秆相比于未改性的玉米芯和秸秆,其浸出液中的 TN 质量浓度更低,碱处理秸秆浸出液的 TN 质量浓度最高为 2.08 mg/L,而碱处理玉米芯浸出液的 TN 质

量浓度最高仅为 1.45 mg/L,同时浸出液中 TN 含量的增加速率缓慢,释放时间更短。从图 3 中可以明显看出,经过碱液处理后的玉米芯和秸秆释放的 TN 质量浓度很低,可忽略不计。由此表明,经过碱处理后的玉米芯和秸秆作为释碳材料不会释放大量的氮源而影响反应器内的水环境。

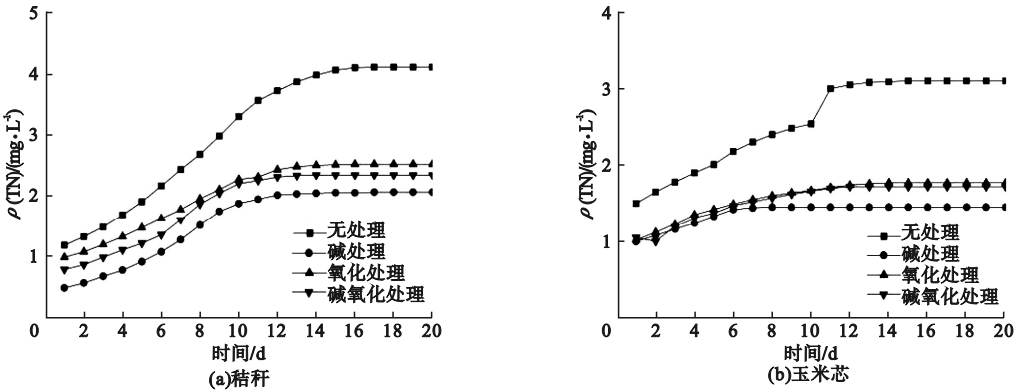


图3 改性固体碳源 TN 释放规律

Fig. 3 TN release law of solid carbon source after modification

2.2.4 TP 释放特性

图 4 为不同预处理方法改性固体碳源 TP 释放规律。TP 析出情况与氮源相似,经过碱液处理后的玉米芯和秸秆浸出液中 TP 的质量浓度低于其他改性方法。碱液处理后

的玉米芯浸出液中最高 TP 释放质量浓度为 0.11 mg/L,碱液处理后的秸秆浸出液中的最高 TP 释放质量浓度为 0.19 mg/L。通过对比可以看出,经过碱液改性后的玉米芯所释放的 TP 偏低,可忽略不计,因此经碱改性

后的玉米芯在作为释碳材料时所释放的磷不

会对试验水质造成影响。

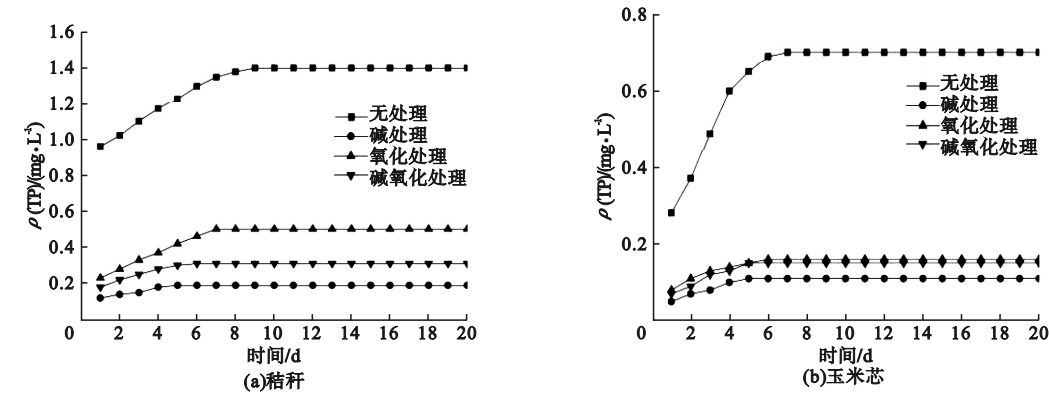


图4 改性固体碳源 TP 释放规律

Fig. 4 TP release law of solid carbon source after modification

2.3 改性后固体碳源的可生化性能研究

改性碳源的释放特性研究表明,经过碱处理的碳源材料综合性能最佳,具有释碳能力强、氮磷释放量低的特点。在此基础上,笔者以蒸馏水浸泡过的玉米芯和秸秆浸出液作为对照组,对碱处理后玉米芯和秸秆的浸出液进行可生化性研究。可生化性试验所用培养液为活性污泥培养液,用 Na_2CO_3 溶液调节培养液内 pH 值为 7.5,将配制好的培养液置于高压蒸汽灭菌器中 121 ℃ 灭菌 30 min。选取不同处理组的固体碳源材料各 1g 置于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 100 mL 的培养液后,接种 5 mL 低负荷生活污水处理系统中的生物样品,并用保鲜膜封住瓶口,保持瓶内密封环境。最后置于 25 ℃ 恒温培养箱中,培养 24 h 后检测培养液的 BOD_5 、COD 的质量浓度,并通过计算 $m(BOD_5):m(COD)$ 来分析浸出液的可生化性变化。

图 5 为无处理与碱处理后玉米芯和秸秆的可生化性曲线。经过改性处理的玉米芯和秸秆浸出液的 $m(BOD_5):m(COD)$ 均高于未经处理组,并且 $m(BOD_5):m(COD)$ 的变化趋势是先升高再降低。碱处理玉米芯浸出液的 $m(BOD_5):m(COD)$ 的平均值为 0.47,最大值为 0.81,可生化性良好。因此可以得出,经由碱处理后玉米芯的可生化性能具有非常显著的提升。

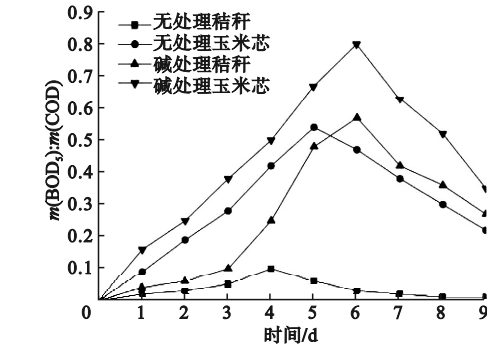


图5 固体碳源浸出液可生化性曲线

Fig. 5 Biodegradability curve of leaching solution from solid carbon source

3 结 论

- (1) 两种固体碳源的预处理试验表明,碱处理组的固体碳源质量减少最为明显,其中玉米芯最高减少 5.6%;碱处理组碳源的表面更加凹凸不平,结构破坏更严重。
- (2) 经过预处理后的玉米芯和秸秆 COD 的释放速率与释放量均有明显的提升,其中由碱液处理后的玉米芯 COD 释放速率最高为 60.3 $mg/(g \cdot d)$,并且碳源释放可以维持更长时间;经过碱处理后的玉米芯氮磷的最高释放质量浓度分别 1.45 mg/L 和 0.11 mg/L ,其氮磷的释放量低至可忽略不计,不会对反应器中的水质产生明显影响。
- (3) 经过碱处理后的玉米芯和秸秆的可生化性均有所提高,其中经过碱处理后的玉

米芯 $m(\text{BOD}_5):m(\text{COD})$ 的平均值为 0.47, 说明经过碱液处理后玉米芯浸出液的可生化性能明显增强, 更适合微生物的生长繁殖。

参考文献

- [1] 姜建华. 固体碳源及好氧反硝化菌对提高低 C/N 生活污水脱氮性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
(JIANG Jianhua. Using aerobic denitrifiers and solid carbon source to enhance the nitrogen removal performance of low C/N ratio domestic sewage treatment [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [2] CHU L B, WANG J L. Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio [J]. Chemosphere, 2011, 83(1): 63–68.
- [3] STRONG P J, MCDONALD B, GAPES D J. Enhancing denitrification using a carbon supplement generated from the wet oxidation of waste activated sludge [J]. Bioresource technology, 2011, 102(9): 5533–5540.
- [4] 李斌, 郝瑞霞. 固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1428–1434.
(LI Bin, HAO Ruixia. Comparison and optimization of cellulose carbon source for denitrification filter [J]. Environmental science, 2013, 34(4): 1428–1434.)
- [5] 王玥, 秦帆, 唐燕华, 等. 农业废弃物作为反硝化脱氮外加碳源的研究[J]. 林业工程学报, 2019, 4(5): 146–151.
(WANG Yue, QIN Fan, TANG Yanhua, et al. Agricultural waste as additional carbon sources for denitrification [J]. Journal of forestry engineering, 2019, 4(5): 146–151.)
- [6] STEWART G C, LOUIS A S. Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds [J]. Ecological engineering, 2010, 36(11): 1588–1595
- [7] SOREN W, LOUIS A S, MICHAEL G, et al. Nitrate removal, communities of denitrifiers and adverse effects in different carbon substrates for use in denitrification beds [J]. Water research, 2011, 45(17): 5463–5475.
- [8] PARK J B K, CRAGGS R J, SUKIAS J P S. Treatment of hydroponic wastewater by denitrification filters using plant prunings as the organic carbon source. [J]. Bioresource technology, 2008, 99(8): 1–6.
- [9] 赵文莉, 郝瑞霞, 王润众, 等. 以碱处理玉米芯为碳源去除二级出水中硝酸盐[J]. 中国给水排水, 2016, 32(7): 107–111.
(ZHAO Wenli, HAO Ruixia, WANG Runzhong, et al. Removal of nitrate from secondary effluent by biological denitrification with corn cob pretreated by alkali as carbon source [J]. China water & wastewater, 2016, 32(7): 107–111.)
- [10] 杨平, 刘青松, 石广辉, 等. 稻壳作为缓释碳源及载体的改性研究[J]. 生态科学, 2019, 38(2): 112–118.
(YANG Ping, LIU Qingsong, SHI Guanghui, et al. Research on modification of rice husk as slow-release carbon and bio-carrier [J]. Ecological science, 2019, 38(2): 112–118.)
- [11] 杨平, 刘青松, 石广辉, 等. 改性稻壳为碳源和生物膜载体的反硝化脱氮研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(2): 52–56.
(YANG Ping, LIU Qingsong, SHI Guanghui, et al. Research on denitrification with modified rice husk as carbon source and biofilm carrier [J]. Technology of water treatment, 2020, 46(2): 52–56.)
- [12] 任琦. 以农业废弃物为固体碳源强化 SC-MBBR 脱氮性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019.
(REN Qi. Study on denitrification performance of SC-MBBR enhanced by agricultural wastes as solid carbon [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019.)
- [13] 茹波. 以芦苇秸秆为缓释碳源的反硝化滤池深度脱氮效能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
(RU Bo. Study on deep denitrification efficiency of denitrification filter with reed straw as slow-release carbon source [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.)
- [14] 李廷梅, 于鲁冀, 叶露阳, 等. 改性玉米芯表面特征及其对氨氮的吸附作用研究[J]. 环境工程, 2018, 36(1): 42–46.
(LI Tingmei, YU Luji, YE Luyang, et al. Surface characteristics of modified corn cob and its adsorption capacity of ammonia [J]. Environmental engineering, 2018, 36(1): 42–46.)
- [15] 熊子康, 郑怀礼, 尚娟芳, 等. 污水反硝化脱氮工艺中外加碳源研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(2): 168–181.
(XIONG Zikang, ZHENG Huaili, SHANG Juanfang, et al. State-of-the art review of adding extra carbon sources to denitrification of wastewater treatment [J]. Journal of civil and environmental engineering, 2021, 43(2): 168–181.)
(责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)